Über die Darstellung von Pinakonen

durch

Reduktion aromatischer Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludewigs-Universität Giessen

vorgelegt von

Carl Schmitz
aus Dorsten.

Giessen 1896.
Grossh. Hof- und Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

Über die Darstellung von Pinakonen

durch

Reduktion aromatischer Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludewigs-Universität Giessen

vorgelegt von

Carl Schmitz
aus Dorsten.

Giessen 1896.
Grossh. Hof- und Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

Bei der Darstellung der sekundären Alkohole aus den aromatischen Ketonen, durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung, hatte Herr Professor Dr. Elbs auch gelegentlich die Wirkung des von F. Krafft[1]) empfohlenen Reduktionsgemisches Zinkstaub und Eisessig versucht und aus Phenyl-p-Tolylketon, Phenyl-m-Xylylketon und Phenylpseudocumylketon die entsprechenden Pinakone erhalten. Zur Zeit war es aber auf die Gewinnung der sekundären Alkohole abgesehen und wurde die erwähnte Beobachtung deshalb nicht weiter verfolgt.

Inzwischen habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Elbs die Untersuchungen wieder aufgenommen und dieselben in folgender Weise ausgeführt.

Das entsprechende Keton wurde in Eisessig gelöst, mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub allmählich versetzt und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln so lange erwärmt, bis der Zinkstaub annähernd in Zinkacetat verwandelt war.

Dabei entsteht, indem zwei Moleküle Keton zwei Atome Wasserstoff aufnehmen, das Pinakon.

$$2\,C_6H_5.CO.C_6H_5 + 2\,H = \begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_5 \end{array}.$$

Mit dem einfachsten aromatischen Keton, dem Benzophenon, stellte ich den Versuch zuerst an.

---

[1]) Berichte 16, 1715.

Benzpinakon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_5 \end{array}.$$

Fünf Gramm Benzophenon löste ich in circa dreissig Gramm Eisessig und trug nach und nach zwei Gramm Zinkstaub ein. Innerhalb zwei Stunden war der Zinkstaub schon in Zinkacetat verwandelt. Vom ungelösten Zinkacetat und etwa noch unverändertem Zinkstaub filtrierte ich ab und goss die Lösung in viel Wasser, um das in Eisessig gelöste Zinkacetat zu entfernen. Hierbei schied sich eine zähe Masse ab, die nicht krystallinisch erstarrte und verschiedene Male mit Wasser gewaschen wurde. Alsdann löste ich dieselbe in Eisessig und nach kurzer Zeit schieden sich schöne Krystalle des Pinakons ab, die den Schmelzpunkt 168° C. hatten.

Dieses schon bekannte Pinakon ist zuerst von Zincke und Thörner[1]) durch Reduktion mit Natriumamalgam dargestellt worden.

Als zweites Keton nahm ich das Phenyl-p-Tolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ in Arbeit.

Phenyl-p-Tolylpinakon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).C_6H_4.CH_3 \\ \quad 1| \qquad\quad 4 \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_4.CH_3 \\ \quad 1 \qquad\quad 4 \end{array}.$$

Zwanzig Gramm Phenyl-p-Tolylketon löste ich in circa sechzig Gramm Eisessig und setzte nach und nach sieben Gramm Zinkstaub zu. Nach Verlauf von etwa sechs Stunden war die Reaktion beendigt.

$$2\,C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + 2H = \begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).C_6H_4.CH_3 \\ \quad 1| \qquad\quad 4 \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_4.CH_3 \\ \quad 1 \qquad\quad 4 \end{array}.$$

---

[1]) Berichte 10, 1473.

Die filtrierte Lösung wurde in viel Wasser gegossen, das sich abscheidende Öl verschiedentlich mit Wasser gewaschen und schliesslich in heissem Alkohol gelöst.

Hieraus erhielt ich das Phenyl-p-Tolylpinakon in kleinen mikroskopischen Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 164—165° C. zeigten.

Das Pinakon ist in kaltem Alkohol schwer, dagegen in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig ziemlich löslich.

Die Eigenschaft der Pinakone, beim Schmelzen in Alkohol und Keton gespalten zu werden, zeigte es auch. Zu diesem Zwecke erhitzte ich eine kleine Menge in einem Becherglase einige Stunden im Trockenschrank oberhalb seines Schmelzpunktes. Nach dem Erkalten löste ich das gebildete Öl in etwas Alkohol und erhielt hieraus die Krystalle des Ketones und Alkoholes.

Auch dieses schon bekannte Pinakon wurde zuerst von Zincke und Thörner[1]) dargestellt.

Als weiteres Keton wandte ich das Phenyl-m-Xylylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ (1 bzw. 2.4) an.

Phenyl-m-Xylylpinakon.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_6H_3(CH_3)_2 \\ 1| \qquad\qquad 2.4 \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_3(CH_3)_2 \\ 1 \qquad\qquad 2.4 \end{matrix} .$$

Die Reduktion wurde unter denselben Bedingungen wie beim Phenyl-p-Tolylketon vorgenommen und war nach circa acht Stunden beendigt.

$$2\,C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2 + 2H = \begin{matrix} C_6H_5.COH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ 1| \qquad\qquad 2.4 \\ C_6H_5.COH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ 1 \qquad\qquad 2.4 \end{matrix} .$$

---

[1]) Berichte 10, 1473.

Auch hier war das beim Eingiessen in Wasser entstehende Produkt eine ölige Masse, die nicht fest wurde. Mit Alkohol übergossen, bildete sich hieraus aber schon ein feines, weisses Krystallmehl.

Das Pinakon ist in Alkohol, Aceton und Essigäther sehr schwer löslich, dagegen ziemlich leicht in Benzol und seinen Homologen.

Alkohol war wegen der Schwerlöslichkeit des Pinakones zum Umkrystallisieren nicht geeignet und habe ich es aus Benzol in schönen kleinen Prismen erhalten, die den Schmelzpunkt 167—168° C. zeigen.

Eine Analyse führte zu folgenden Resultaten:

0,1723 gr Pinakon mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:
0,5366 gr CO_2 = 0,1463 gr C = 84,9% C
und 0,1144 gr H_2O = 0,0127 gr H = 7,4% H.

Für die Formel $C_{30}H_{30}O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 85,3%	C: 84,9%
H: 7,1%	H: 7,4%.

Als nächstes Keton unterwarf ich das Phenylpseudocumylketon $C_6H_5.\overset{1}{C}O.C_6H_2(\overset{2.4.5}{CH_3})_3$ der Reaktion.

Phenylpseudocumylpinakon.

$$\begin{matrix} C_6H_5.\overset{1}{C}(OH).C_6H_2(\overset{2.4.5}{CH_3})_3 \\ | \\ C_6H_5.\underset{1}{C}(OH).C_6H_2(\underset{2.4.5}{CH_3})_3 \end{matrix}.$$

Die Darstellung wurde in der gewohnten Weise vorgenommen. Bei Anwendung von 20 Gramm Phenylpseudocumylketon war der Zinkstaub nach Verlauf von etwa acht Stunden verbraucht.

$$2\,C_6H_5.\underset{1}{C}O.C_6H_2(\underset{2.4.5}{CH_3})_3 + 2\,H = \begin{matrix} C_6H_5.\overset{1}{C}(OH).C_6H_2(\overset{2.4.5}{CH_3})_3 \\ | \\ C_6H_5\underset{1}{C}(OH).C_6H_2(\underset{2.4.5}{CH_3})_3 \end{matrix}.$$

Das beim Eingiessen in Wasser ausgefallene Pinakon stellte eine graue körnige Masse dar, die derselben Behandlung

unterworfen wurde, wie es bei den vorhergehenden Pinakonen beschrieben ist. Das Rohprodukt krystallisierte ich wiederholt aus Benzol um.

Das Pinakon scheidet sich in Form von kleinen farblosen Prismen aus Benzol ab.

Es ist in Alkohol, Aceton und Äther sehr schwer löslich, ziemlich leicht aber in Benzol und seinen Homologen. Der Schmelzpunkt liegt bei 150—151° C.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0,1575 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:
0,4899 gr CO_2 = 0,1336 gr C = 84,8% C
und 0,1075 gr H_2O = 0,0133 gr H = 7,6% H.

Für die Formel $C_{32}H_{34}O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 85,3%	C: 84,8%
H: 7,5%	H: 7,6%.

Zur Darstellung der bis jetzt angewandten Ketone benutzte ich die von Friedel und Crafts aufgefundene Synthese, unter Berücksichtigung der von Elbs[1]) gemachten Erfahrungen.

Als weiteres Keton wandte ich das nach der Zincke-schen Synthese von Grucarevic und Merz[2]) dargestellte Phenyl-α-Naphtylketon $C_6H_5.CO.C_{10}H_7$ (α) zur Reduktion an.

Phenyl-α-Naphtylpinakon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7 \; (\alpha) \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7 \; (\alpha) \end{array} .$$

Dieses schon von Lehne[3]) durch Reduktion des Ketones mit Natriumamalgam dargestellte Pinakon entsteht

---

1) Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge 33, p. 180.
2) Ber. 6, 1238.
3) Ber. 13, 360.

auch glatt durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unter den vorgeschriebenen Bedingungen.

$$2\,C_6H_5.\underset{\alpha}{CO}.C_{10}H_7 + 2H = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7 \\ | \qquad\quad \alpha \\ C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7 \\ \qquad\quad \alpha \end{matrix}.$$

Bei letzterer Reaktion entsteht nur das Pinakon, während durch Reduktion mit Natriumamalgam noch Alkohol nebenbei gebildet wird.

Zur weiteren Untersuchung wandte ich alsdann einige substituierte Benzophenone an.

p-Oxybenzophenonpinakon.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_6H_4OH \\ \quad 1| \qquad\quad 4 \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_4OH \\ \quad 1 \qquad\quad 4 \end{matrix}.$$

Zehn Gramm p-Oxybenzophenon waren schon nach Verlauf von einigen Stunden in das entsprechende Pinakon verwandelt worden.

$$2\,C_6H_5.\underset{1}{CO}.\underset{4}{C_6H_4OH} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_6H_4OH \\ \quad 1| \qquad\quad 4 \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_4OH \\ \quad 1 \qquad\quad 4 \end{matrix}.$$

Das Rohprodukt stellte eine graugelbe feste Substanz dar.

Dieselbe war in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, weniger in Äther, Benzol und seinen Homologen.

Krystallinisch war das Pinakon aus diesen Lösungsmitteln nicht zu erhalten.

Zur Reinigung wandelte ich dasselbe durch Auflösen in Natronlauge in das Natriumsalz um und fällte hieraus mittelst Kohlensäure das freie Pinakon aus, das ich abermals in das Natriumsalz verwandelte und alsdann wieder zerlegte.

Das so erhaltene p-Oxybenzophenonpinakon bildet ein fast farbloses Pulver, das bei 75° zusammensintert und gegen 80° C. schmilzt.

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.
Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,134 gr Substanz ergaben:

0,385 gr CO_2 = 0,105 gr C = 78,3% C
und 0.065 gr H_2O = 0,0072 gr H = 5,4% H.

Für die Formel $C_{26}H_{22}O_4$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 78,4%	C: 78,3%
H: 5,5%	H: 5,4%.

p-Äthoxybenzophenonpinakon.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_6H_4OC_2H_5 \\ {\scriptstyle 1}\,| \qquad\qquad {\scriptstyle 4} \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_4OC_2H_5 \\ {\scriptstyle 1} \qquad\qquad {\scriptstyle 4} \end{matrix}.$$

Sehr schnell geht die Umwandlung in das entsprechende Pinakon bei dem p-Äthoxybenzophenon vor sich. Das Rohprodukt stellt hier eine gelbe dicke ölige Masse dar, die nicht fest wurde.

Dieselbe ist in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und seinen Homologen leicht löslich.

Beim Versuch, das Pinakon aus diesen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, schied es sich jedoch stets wieder ölig ab. In wenig Eisessig aber gelöst, erstarrte es nach kurzer Zeit zu einem dicken Krystallbrei, den ich alsdann auch aus Alkohol umkrystallisieren konnte.

Das Pinakon krystallisiert in kleinen farblosen Prismen, die einen Schmelzpunkt von 85—86° C. zeigen.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0,144 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,418 gr CO_2 = 0,114 gr C = 79,1% C
und 0,0855 gr H_2O = 0,0095 gr H = 6,6% H.

Für die Formel $C_{30}H_{30}O_4$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 79,3%	C: 79,1%
H: 6,6%	H: 6,6%.

p-Oxybenzophenonbenzoatpinakon.

$$C_6H_5.C(OH).C_6H_4.OOC.C_6H_5$$
$$\begin{matrix}1\\|\\1\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\\4\\4\end{matrix}$$
$$C_6H_5.C(OH).C_6H_4.OOC.C_6H_5$$

Ein ähnliches Verhalten, wie das p-Äthoxybenzophenon, zeigte das p-Oxybenzophenonbenzoat. Das Rohprodukt stellte hier auch eine dicke ölige Masse dar, die nur aus Eisessig als eine feste Substanz zu erhalten war, aus Alkohol dagegen immer wieder beim Verdunsten ölig wurde. Der aus Eisessig erhaltene Krystallbrei konnte alsdann auch aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Das Pinakon krystallisiert in kleinen Prismen und hat einen Schmelzpunkt von 112° C.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des p-Äthoxybenzophenonpinakones analog.

Eine Verbrennung ergab folgende Werthe:

0,134 gr Substanz lieferten:

0,389 gr CO_2 = 0,1060 gr C = 79,1% C

und 0,065 gr H_2O = 0,0072 gr H = 5,4% H.

Für die Formel $C_{40}H_{30}O_6$:

Berechnet:	Gefunden.
C: 79,2%	C: 79,1%
H: 4,95%	H: 5,4%.

p-Amidobenzophenonpinakon.

$$C_6H_5.C(OH).C_6H_4NH_2$$
$$\begin{matrix}1\\|\\1\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\\4\\4\end{matrix}$$
$$C_6H_5.C(OH).C_6H_4NH_2$$

Bei Anwendung von zehn Gramm p-Amidobenzophenon war die Reaktion in Verlauf von einigen Stunden beendigt. Das aus dem Reaktionsprodukte mit Wasser gefällte rohe Pinakon stellte, nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser, eine gelbliche feste Masse dar, die aus den üblichen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten war.

Das Pinakon ist in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, weniger in Äther, Benzol und seinen Homologen.

Zur Reinigung löste ich es verschiedene Male in wenig Alkohol und fällte alsdann mit Wasser aus. Auf diese Art erhielt ich das Pinakon in Form eines fein zertheilten, schwach gelb gefärbten Niederschlages, der bei 95° C. zusammensintert und gegen 115° C. schmilzt.

Aus einer sehr verdünnten Lösung dieses so erhaltenen Pinakones in Benzol setzten sich beim Verdunsten an der Gefässwand einige kleine Krystallwarzen an. Die Krystallisationsfähigkeit ist aber eine sehr geringe, denn die Gefässwand ist an der Verdunstungsoberfläche immer wieder mit harzigem Pinakon bedeckt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1345 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:
0,388 gr CO_2 = 0,1058 gr C = 78,6 % C
und 0,0765 gr H_2O = 0,0085 gr H = 6,3 % H.

Für die Formel $C_{26}H_{24}O_2N_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 78,8 %	C: 78,6 %
H: 6,0 %	H: 6,3 %.

Die Salze des Pinakones sind in Wasser sehr schwer löslich, leicht aber in Alkohol. Das Platindoppelsalz konnte aus Alkohol nicht krystallisiert erhalten werden, ebensowenig das Pikrat. Die alkoholischen Lösungen mit Wasser versetzt, lieferten dieselben als fein zerteilte Niederschläge. Eine Platinbestimmung des bei 120° C. getrockneten Platindoppelsatzes ergab folgendes Resultat:

0,1525 gr Substanz hinterliessen beim vorsichtigen Glühen 0,0364 gr metallisches Platin = 23,9 % Pt.

Für die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).{}^{1}C_6H_4NH_2HCl \\ C_6H_5.C(OH).{}^{1}C_6H_4NH_2HCl \end{matrix}\ {}^{4}\ PtCl_4:$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt: 24,1 %	Pt: 23,9 %

Das Pinakon lässt sich in wässeriger Lösung schlecht, dagegen in alkoholischer Lösung ganz gut diazotieren. Die

Diazoverbindung ist überführbar in das p-Oxybenzophenonpinakon.

p-Benzoylphtalanilpinakon.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).C_6H_4N(CO)_2C_6H_4 \\ {\scriptstyle 1}| \qquad\qquad {\scriptstyle 4} \\ C_6H_5.C(OH).C_6H_4N(CO)_2C_6H_4 \\ {\scriptstyle 1} \qquad\qquad {\scriptstyle 4} \end{matrix}.$$

Dieses Pinakon zeigt ein ähnliches Verhalten, wie das p-Amidobenzophenonpinakon. Die Reaktion verläuft ziemlich schnell und stellt das rohe Pinakon auch eine feste gelbliche Substanz dar.

In Alkohol und Aceton ist es ziemlich löslich, weniger in Benzol und seinen Homologen.

Aus Alkohol scheidet das Pinakon sich als ein flockiger Niederschlag ab, der keine krystallinische Structur zeigte. Ebenso war es aus den übrigen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten. Ein Versuch mit Phenol und Naphtalin war auch ohne Erfolg.

Das aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschiedene Pinakon sintert bei 120° C. zusammen und schmilzt gegen 140° C.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,154 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung:
0,432 gr CO_2 = 0,1178 gr C = 76,5 % C
und 0,0632 gr H_2O = 0,007 gr H = 4,5 % H.

Für die Formel $C_{42}H_{28}O_6N_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 76,8 %	C: 76,5 %
H: 4,3 %	H: 4,5 %.

Von den zur Reduktion angewandten substituirten Benzophenonen wurde das p-Aethoxybenzophenon nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus Phenetol, die Übrigen nach den Angaben von Döbner[1]) dargestellt.

---

[1] A. 210, 249 u. 210, 267.

Durch diese Anzahl Versuche dürfte es wohl festgestellt sein, dass die Reaktion beim Benzophenon und seinen Homologen eine allgemeine ist, und ging ich deshalb zur Untersuchung der Frage über, in welcher Weise die Reaktion beim Acetophenon und seinen Homologen verläuft.

Als Ketone wandte ich das Acetophenon und das Isopropylphenylketon an.

Acetophenonpinakon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).CH_3 \\ | \\ C_6H_5.C(OH).CH_3 \end{array}.$$

Dieses bekannte Pinakon war früher aus dem Acetophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam dargestellt.

Zehn Gramm Acetophenon löste ich in circa vierzig Gramm Eisessig und setzte alsdann den notwendigen Zinkstaub allmählich zu. Es fand eine lebhafte Wasserstoffentwickelung statt. Nach circa sechs Stunden war der Zinkstaub nahezu verbraucht und das Reaktionsprodukt wurde alsdann derselben Behandlung wie früher unterworfen. Das sich hierbei abscheidende Öl löste ich in Alkohol und überliess es der Krystallisation. Nach längerer Zeit hatten sich einige Krystalle von Acetophenonpinakon abgeschieden, während das Übrige noch unverändertes Keton war. Dieses wieder mit neuem Zinkstaub und Eisessig unter häufigem Umschütteln der Reaktion überlassen, lieferte abermals Pinakon und noch unverändertes Keton. Bei mehrfach wiederholter Einwirkung des Reduktionsmittels wurde schliesslich die Reaktion vollständig.

Die Bildung des Pinakones verläuft hier demnach sehr langsam.

Das Pinakon ist in Alkohol und Äther leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in Prismen, die den Schmelzpunkt von 120° C. zeigen.

Isopropylphenylpinakon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).CH(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5.C(OH).CH(CH_3)_2 \end{array}$$

Dreissig Gramm Isopropylphenylketon wurden in circa achtzig Gramm Eisessig gelöst und alsdann vierzehn Gramm Zinkstaub allmählich eingetragen.

Da die Reaktion beim Acetophenon schon sehr langsam verlief, so liess ich die Mischung circa vierundzwanzig Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Alsdann in Wasser gegossen, schied sich eine dicke ölige Substanz ab, die nicht fest wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser löste ich dieselbe in etwas Alkohol und überliess sie der Krystallisation.

Aus dieser Lösung hatten sich jedoch, selbst nach dreimonatlichem Stehen, keine Krystalle abgeschieden, sondern sie war zu einem dicken Öl eingetrocknet, das nach dem Trocknen im Trockenschrank bei circa 80° C. ein klares, gelbliches, weiches Harz darstellte.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,1765 gr Substanz ergaben:

0,519 gr CO_2 = 0,1415 gr C = 80,2 % C
und 0,137 gr H_2O = 0,0152 gr H = 8,6 % H.

Für die Formel $C_{20}H_{26}O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 80,5 %	C: 80,2 %
H: 8,7 %	H: 8,6 %.

Das Isopropylphenylketon hatte ich nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus Benzol und Isobutyrylchlorid dargestellt.

Bei der Reduktion desselben Ketones in alkalischer Lösung haben Claus und Lauer[1]) den Alkohol und das Pinakon erhalten und geben den Alkohol als ein gelbes Öl an, während

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 46, 481.

sie das Pinakon in Krystallen erhalten haben, die den Schmelzpunkt von 96° C. haben.

Aus der Analyse geht hervor, dass das Harz aus dem gesuchten Pinakon besteht, welches wahrscheinlich durch eine geringe, auf die versuchte Weise nicht entfernbare Verunreinigung an der Krystallisation gehindert wird. Nach sechsmonatlichem Stehen des Präparates war übrigens von verschiedenen Punkten aus gleichzeitig Krystallisation eingetreten.

Bei all den bis jetzt reduzierten Ketonen war die Carbonylgruppe unmittelbar an einen aromatischen Kern gebunden. Ein weiterer Versuch sollte feststellen, wie sich die aromatischen Ketone verhalten, bei welchen die Carbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist.

Der Reduktion unterwarf ich das Methylphenäthylketon (Benzylaceton) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ und das Dibenzylketon $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$.

Ersteres wurde durch die Ketonspaltung aus dem Benzylacetessigester dargestellt.

$$CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).COOC_2H_5 + 2.KOH = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

Letzteres durch trockene Destillation aus dem phenylessigsaurem Calcium.

$$(C_6H_5.CH_2.COO)_2Ca = C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 + CaCO_3$$

Beide waren nach einer zweitägigen Reduktion aber noch unverändert.

Nun galt es noch festzustellen, wie sich die fetten Ketone verhalten. Hierzu diente das einfachste, das Aceton.

Auch dieses war nach einer zweitägigen Behandlung mit dem Reduktionsgemisch noch unangegriffen.

Aceton blieb auch durch das kräftiger wirkende Reduktionsgemisch von Zinkstaub und Kalilauge unverändert.

Als ein neues Reduktionsmittel versuchte ich beim Aceton Aluminiumspähne und Eisessig. Hierbei fand ich aber, dass dieselben mit Eisessig gar keinen Wasserstoff entwickelten, wohl aber mit etwas Natronlauge und Wasser.

Aus dem Aceton hatten sich hierbei geringe Mengen von Kondensationsprodukten gebildet, im Übrigen war es aber unverändert geblieben.

Dasselbe Gemisch beim Phenyl-p-Tolylketon angewandt, veränderte das Keton in keiner Weise.

Um festzustellen, dass das unveränderte Keton wieder vorlag, reduzierte ich es, nach dem von Thörner und Zincke[1]) ausgearbeitetem Verfahren, zu dem entsprechenden β-Pinakolin; und hierbei wurde in der That das Phenyl-p-Tolyl-β-Pinakolin erhalten.

Ausserdem bewies aber auch die Krystallform, dass unverändertes Keton vorlag.

Hieraus ergiebt sich die Regel, dass in Eisessiglösung durch Zinkstaub bei 100° die Ketone, bei denen die Carbonylgruppe beiderseits direkt an einen aromatischen Kern gebunden ist, (Benzophenon und seine Homologe) rasch, diejenigen, welche einerseits rein aromatische, anderseits rein fette Radikale enthalten (Acetophenon und seine Homologe), langsam zu Pinakone reduziert werden. Diejenigen Ketone dagegen, bei welchen die Carbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist, bleiben unverändert; ebenso die fetten Ketone.

Die durch diese Versuche festgestellte Gesetzmässigkeit giebt das Mittel an die Hand, durch einen einfachen Reduktionsversuch mit Zinkstaub und Eisessig nachzuweisen, ob ein Keton seine Carbonylgruppe unmittelbar an einen aromatischen Kern gebunden enthält oder nicht.

Da die Pinakone durch Wasser entziehende Mittel unter Austritt von Wasser in die entsprechenden β-Pinakoline ver-

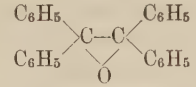
[1]) Ber. 11, 65 und 1396.

wandelt werden, so stellte ich von einigen der dargestellten Pinakone die β-Pinakoline dar.

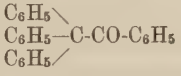
Zu diesem Zwecke kochte ich dieselben längere Zeit mit einer conc. alkoholischen Salzsäure am Rückflusskühler.

Zincke hat nachgewiesen, dass bei dieser Umwandlung gewöhnlich zuerst die α-Pinakoline, die der Formel nach ätherartige Zusammensetzung besitzen, entstehen, aber sehr unbeständig sind und sich in die β-Pinakoline umlagern, die Keton-Charakter haben.

Folgende Formeln veranschaulichen die Struktur der α- und β-Pinakoline.

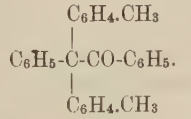


α-Benzpinakolin.

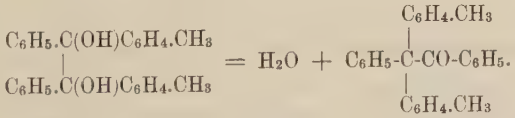


β-Benzpinakolin.

Phenyl-p-Tolyl-β-Pinakolin.



Bei Anwendung von fünf Gramm Phenyl-p-Tolylpinakon hatte sich nach Verlauf von circa acht Stunden das entsprechende β-Pinakolin vollständig gebildet.



Das Phenyl-p-Tolyl-β-Pinakolin ist in heissem Alkohol, Aceton und Äther ziemlich, leichter in Benzol und seinen Homologen löslich und krystallisiert in kleinen farblosen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 136—137° C.

Das Phenyl-p-Tolyl-β-Pinakolin wurde zuerst von Thörner[1]) dargestellt.

Phenyl-m-Xylyl-β-Pinakolin.

$$C_6H_3(CH_3)_2$$
$$|$$
$$C_6H_5\text{-}C\text{-}CO\text{-}C_6H_5.$$
$$|$$
$$C_6H_3(CH_3)_2$$

Die Umlagerung ging beim Phenyl-m-Xylylpinakon gerade so glatt vor sich, wie beim Vorhergehenden.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenfalls dieselben.

Das Pinakolin krystallisiert aus Alkohol in kleinen farblosen Prismen, die bei etwa 90° C. zusammensintern und gegen 118° C. schmelzen.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0,157 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:
0,510 gr CO_2 = 0,139 gr C = 88,6 % C
und 0,099 gr H_2O = 0,011 gr H = 7,0 % H.

Für die Formel $C_{30}H_{28}O$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 89,1 %	C: 88,6 %
H: 6,9 %	H: 7,0 %

Phenylpseudocumyl-β-Pinakolin.

$$C_6H_2(CH_3)_3$$
$$|$$
$$C_6H_5\text{-}C\text{-}CO\text{-}C_6H_5.$$
$$|$$
$$C_6H_2(CH_3)_3$$

Das Phenylpseudocumyl-β-Pinakolin bildet sich aus dem entsprechenden Pinakon ganz analog und sind sowohl die Löslichkeitsverhältnisse, als auch die Krystallform ungefähr dieselben, wie beim Phenyl-m-Xylyl-β-Pinakolin.

Das Pinakolin sintert zwischen 80—90° C. zusammen und schmilzt gegen 110° C.

---

[1]) A. 189, 110.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,1715 gr der angewandten Substanz lieferten:

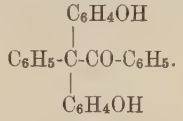
0,557 gr CO_2 = 0,1519 gr C = 88,5 % C

und 0,113 gr H_2O = 0,0125 gr H = 7,3 % H.

Für die Formel $C_{32}H_{32}O$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 88,8 %	C: 88,5 %
H: 7,4 %	H: 7,3 %

p-Oxybenzophenon-β-Pinakolin.



Analog dem p-Oxybenzophenonpinakon war das p-Oxybenzophenon-β-Pinakolin aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten.

Zur Reinigung stellte ich wieder das Natriumsalz dar und fällte daraus mittelst Kohlensäure das freie Pinakolin aus. So erhalten bildet es ein etwas rötlich gefärbtes Pulver. Zu den Lösungsmitteln verhält es sich wie das zugehörige Pinakon. Zwischen 80—90° C. sintert das p-Oxybenzophenon-β-Pinakolin zusammen und schmilzt gegen 115° C.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,135 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

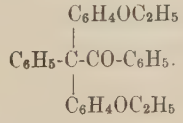
0,405 gr CO_2 = 0,1104 gr C = 81,8 % C

und 0,0638 gr H_2O = 0,007 gr H = 5,2 % H.

Für die Formel $C_{26}H_{20}O_3$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 82,1 %	C: 81,8 %
H: 5,3 %	H: 5,2 %.

p-Äthoxybenzophenon-β-Pinakolin.



Das aus der alkoholischen Salzsäure auskrystallisierte p-Äthoxybenzophenon-β-Pinakolin stellte kleine farblose

Prismen dar, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigten, wie das zugehörige Pinakon.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C., bei 80° C. fängt es aber schon an zusammenzusintern.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,123 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:
0,371 gr CO_2 = 0,1012 gr C = 82,3 % C
und 0,0725 gr H_2O = 0,0083 gr H = 6,5 % H.

Berechnet für die Formel $C_{30}H_{28}O_3$:
C: 82,6 %
H: 6,4 %
Gefunden:
C: 82,3 %
H: 6,5 %

Einige Versuche, die alkoholischen Hydroxylgruppen im Pinakon durch Brom zu ersetzen.

Nach den Angaben von Baeyer[1]) lassen sich im einfachen Pinakon $\begin{matrix}CH_3.C(OH).CH_3\\|\\CH_3.C(OH).CH_3\end{matrix}$ die Hydroxylgruppen durch Brom ersetzen, indem man auf das geschmolzene Pinakon bei 0° C. gesättigtem Bromwasserstoff einwirken lässt.

Bei den aromatischen Pinakonen lässt sich aber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Pinakon im geschmolzenen Zustande nicht vornehmen, da dieselben beim Schmelzen, wie ja schon angegeben, in Keton und Alkohol gespalten werden.

Zu den Versuchen wandte ich das Phenyl-p-Tolylpinakon an.

I. Versuch.

Fünf Gramm fein zerriebenes Phenyl-p-Tolylpinakon wurden allmählich in 50 ccm bei 0° C. gesättigtem Bromwasserstoff eingetragen, und die Mischung unter häufigem

[1]) Ber. 26, 2563.

Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. Hierbei war keine Reaktion zu beobachten.

Alsdann filtrierte ich auf der Saugpumpe ab und wusch längere Zeit mit Wasser aus, um den Bromwasserstoff sicher zu entfernen.

Die Substanz krystallisierte ich aus Alkohol um, woraus ich kleine farblose Prismen erhielt, die den Schmelzpunkt von 164°—165° C. haben.

Es ist demnach das Pinakon nicht verändert worden.

Die bekannte Bromreaktion (Erhitzen mit Kupferoxyd in der Flamme) trat nicht ein.

II. Versuch.

Beim zweiten Versuch rieb ich 2,5 Gramm Phenyl-p-Tolylpinakon mit Eisessig an, goss die Mischung zu fünfundzwanzig ccm bei 0° C. gesättigtem Bromwasserstoff, liess unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage stehen, filtrierte ab und wusch mit Wasser gehörig aus.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz hatte einen Schmelzpunkt von 136° C. und zeigte auch keine Bromreaktion.

Dem Schmelzpunkt nach liegt das Phenyl-p-Tolyl-β-Pinakolin vor.

Die nunmehr folgenden Versuche wurden im geschlossenen Rohr ausgeführt.

III. Versuch.

Ein Gramm Phenyl-p-Tolylpinakon, in einem Glasrohr mit etwas Eisessig und 10 ccm bei 0° C. gesättigtem Bromwasserstoff versetzt und alsdann eingeschmolzen, wurde circa eine Stunde auf 110°—120° C. erhitzt.

Es war vollständige Lösung eingetreten und beim Eingiessen in Wasser schied sich eine feste Substanz aus, die ich der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterwarf,

da ich in der Flamme eine schwache Bromreaktion wahrnahm.

Von einem Bromierungsprodukt schienen aber nur geringe Spuren entstanden zu sein. Die zweite Krystallisation zeigte schon keine Bromreaktion mehr und hatte einen Schmelzpunkt von 136°—137° C.

Es lag demnach wieder das β-Pinakolin vor.

IV. Versuch.

Zwei Gramm Phenyl-p-Tolylpinakon wurden mit 30 ccm Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, circa drei Stunden auf 150°—170° C. erhitzt und alsdann genau so wie beim vorigen Versuch verfahren.

Die erste Krystallisation hatte einen Schmelzpunkt zwischen 60°—70° C. und zeigte die angegebene Bromreaktion.

Die folgenden Krystallisationen gaben die Bromreaktion nicht mehr und hatten einen Schmelzpunkt, der auf das β-Pinakolin hinwies.

Von der ersten Krystallisation führte ich eine Brombestimmung aus. Wenn die Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt waren, so musste durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali, Bromkalium und freies Pinakon wieder entstehen. Die alkoholische Lösung goss ich in Wasser, filtrierte vom ausgeschiedenen Pinakon ab, säuerte mit Salpetersäure an und versetzte mit Silbernitrat. Hierbei trat aber nur ein sehr minimaler Niederschlag ein, der gar nicht zu wägen war.

Es war demnach keine Bromirung der Hydroxylgruppen eingetreten.

Denkbar ist es ja, dass durch etwa frei werdendes Brom Wasserstoffatome im Kern bromiert worden waren.

Einführung von Brom in den Kern.

Zu einer Lösung von Phenyl-p-Tolylpinakon in Tetrachlorkohlenstoff setzte ich etwas reines Brom. Es trat

aber in der Kälte keine Entwicklung von Bromwasserstoff ein und erwärmte ich daher die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler, wobei alsdann die Bromierung vor sich ging.

Nach dem Verdampfen des überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffs schied sich eine schmierige Masse ab, die in Alkohol schwer löslich war. Aus dieser Lösung erhielt ich einige schlecht ausgebildete Krystalle, die deutliche Bromreaktion zeigten und einen Schmelzpunkt zwischen 95° und 100° C. hatten.

Es lässt sich demnach das Phenyl-p-Tolylpinakon im Kern bromieren, doch entsteht keine leicht zu charakterisierende Substanz.

Sulfonierung.

Etwas Phenyl-p-Tolylpinakon mit conc. Schwefelsäure übergossen, färbte sich zuerst schwarz und alsdann gelb, ohne sich vollständig zu lösen. Nach längerem Stehen, schneller jedoch beim Erwärmen, trat vollständige Lösung ein.

Beim Eingiessen in Wasser entstand kein Niederschlag, es war demnach Sulfonierung eingetreten.

Dass keine Zersetzung eingetreten war, indem etwa einerseits Benzoësäure abgespalten wurde, anderseits Sulfonierung des Kohlenwasserstoffes stattgefunden hatte, wurde dadurch bewiesen, dass ich von dieser wässerigen Lösung einen Teil abdestillierte, wobei die Benzoësäure, die ja mit Wasserdämpfen flüchtig ist, überdestillieren musste. Letzteres traf aber nicht zu.

Um nun einen gut charakterisierten Körper zu erhalten, stellte ich mir durch Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Baryum das Baryumsalz dar. Nach dem Eindampfen derselben erhielt ich das Baryumsalz aber nur in krystallinen Krusten.

Nitrierung.

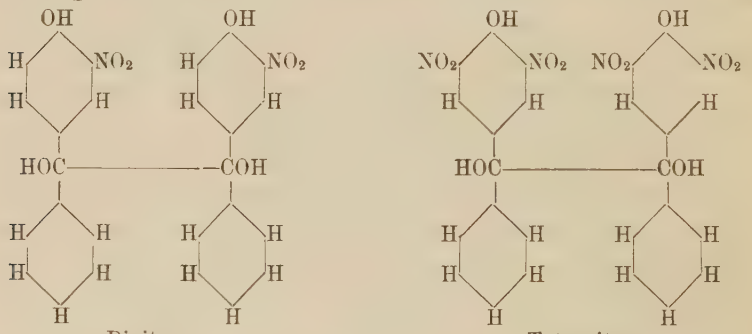
Beim Phenyl-p-Tolylpinakon trat durch conc. Salpeter-

säure bei Eiskühlung keine Nitrierung ein, wohl aber beim p-Oxybenzophenonpinakon.

Zu einer conc. Lösung von p-Oxybenzophenonpinakon in Eisessig setzte ich unter Umrühren und Eiskühlung etwas conc. Salpetersäure, wobei ein Teil in Lösung blieb, das Übrige aber als eine fein zerteilte gelbe Masse ausfiel. Nachdem die Mischung circa zwölf Stunden stehen geblieben war, wurde sie in Wasser gegossen. Hierbei fiel ein gelber Körper aus, den ich aus Alkohol umkrystallisierte und in feinen gelben Nädelchen daraus erhielt. Der Schmelzpunkt liegt bei 75—76° C.

Bei der Nitrierung von p-Oxybenzophenonpinakon kann die Nitrogruppe nur in Ortho-Stellung zum Hydroxyl treten, da die Para-Stellung besetzt ist.

Es kann aber eine Dinitro- und eine Tetranitro-Verbindung entstehen.



Dinitro- Tetranitro-

p-Oxybenzophenonpinakon.

Die Verbrennung zeigte mir aber, dass man bei dieser Art der Nitrierung die Dinitro-Verbindung erhält.

0,145 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

0,339 gr CO_2 = 0,0924 gr C = 63,7 % C

und 0,0555 gr H_2O = 0,0061 gr H = 4,2 % H.

Für die Formel $C_{26}H_{20}N_2O_8$:

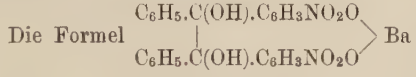
Berechnet:	Gefunden:
C: 63,9 %	C: 63,7 %
H: 4,0 %	H: 4,2 %

Das o-Dinitro-p-Oxybenzophenonpinakon löst sich zum Unterschied von p-Oxybenzophenonpinakon schon in Sodalösung. Das Natriumsalz war aber nicht krystallinisch zu erhalten, ebenso wenig das Kalium- und Ammoniumsalz. Sie sind sehr leicht in Wasser löslich. Das Silber-, Magnesium-, Baryum-, Calcium- und Mangansalz ist dagegen sehr schwer löslich. Zur Herstellung derselben stellte ich mir mittelst Sodalösung und überschüssigem o-Dinitro-p-Oxybenzophenonpinakon das Natriumsalz dar und fällte daraus durch doppelte Umsetzung die betreffenden Salze aus.

Eine Analyse des Baryumsalzes ergab folgendes Resultat:

0,1345 gr des bei circa 110° C. getrockneten Salzes ergaben nach dem Glühen mit etwas conc. Schwefelsäure einen Rückstand von 0,0498 gr Baryumsulfat $BaSO_4$. Dieses entspricht 0,0292 gr Baryum und auf die angewandte Menge des Salzes berechnet = 21,7 % Ba.

Die Formel



erfordert:

Berechnet:	Gefunden:
Ba: 21,9 %	Ba: 21,7 %.

Einen Versuch, den Tetranitro-Körper herzustellen, stellte ich an durch Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure, wobei ich das Pinakon in Schwefelsäure löste. Der auf diese Weise erhaltene Körper zeigte schon so saure Eigenschaften, dass er durch Essigsäure nicht mehr aus dem Natriumsalz gefällt wurde, wodurch er leicht von etwa entstandenem Dinitro-Körper getrennt werden konnte, da das Natriumsalz desselben durch Essigsäure zerlegt wird.

Er besitzt aber ungenügende Krystallisationsfähigkeit und keine charakteristische Eigenschaften und habe ich denselben deshalb nicht weiter untersucht.

Acetylieren lassen sich die Pinakone des p-Oxy- und p-Amidobenzophenon auch. Die Produkte zeigten aber auch keine Krystallisationsneigung und wurden daher nicht näher untersucht.

Uebersicht der Schmelz- resp. Siedepunkte der verschiedenen Ketone, Pinakone und β-Pinakoline.

	Keton	Pinakon	β-Pinakolin
Diphenyl-(Benzophenon)	Sm. P. 48—48,5°	Sm. P. 168°	—
Phenyl-p-Tolyl-	Sm. P. 59—60°	Sm. P. 164—165°	Sm. P. 136—137°
Phenyl-m-Xylyl-	S. P. 321,2°	Sm. P. 167—168°	Sm. P. 118°
Phenylpseudocumyl-	S. P. 328—329°	Sm. P. 150—151°	Sm. P. 110°
Phenyl-α-Naphtyl-	Sm. P. 75,5°	Sm. P. 61°	—
p-Oxydiphenyl-(p-Oxybenzophenon)	Sm. P. 134°	Sm. P. 80°	Sm. P. 115°
p-Äthoxydiphenyl-(p-Äthoxybenzophenon)	Sm. P. ungefähr bei 38°	Sm. P. 85—86°	Sm. P. 110°
p-Oxydiphenyl-Benzoësäureester (p-Oxybenzophenonbenzoat)	Sm. P. 112,5°	Sm. P. 112°	—
p-Amidodiphenyl-(p-Amidobenzophenon)	Sm. P. 124°	Sm. P. 115°	—
p-Diphenyl-Dicarbonsäureanilid (p-Benzoylphtalanil)	Sm. P. 183°	Sm. P. 140°	—
Methyl-Phenyl-(Acetophenon)	Sm. P. 20,5°	Sm. P. 120°	—
Isopropylphenyl-	S. P. 209—217°	—	—
Methylphenäthyl-	S. P. 235—236°	—	—
Dibenzyl-	Sm. P. 30°	—	—
Dimethyl-(Aceton)	S. P. 56,3°	—	—

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Giessen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. K. Elbs ausgeführt.

Für die mir stets in bereitwilligster Weise zu Teil gewordene freundliche Unterstützung sage ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. K. Elbs meinen herzlichsten Dank.

Giessen, im Oktober 1895.

Carl Schmitz.

Lebenslauf.

Ich, Carl Schmitz, Sohn des verstorbenen Posthalter Jos. Schmitz und seiner Frau Johanna geb. Baumann, bin geboren am 4. Juli 1869 zu Dorsten, Kreis Recklinghausen, Regbz. Münster. Besuchte dortselbst die Volksschule und das Progymnasium, welches ich mit dem Zeugniss für den einjährig freiwilligen Dienst zu Ostern 1886 verliess, um mich dem Apothekerfache zu widmen. Im März 1889 bestand ich zu Münster das Gehülfenexamen und bezog nach Ablegung der vorgeschriebenen drei Gehülfenjahre im Sommersemester 1892 die Universität München. Im folgenden Semester ging ich nach Freiburg und machte dort im November 1893 das Staatsexamen für Apotheker. Seit Sommersemester 1894 besuchte ich die Universität Giessen, um speziell das Studium der Chemie zu betreiben und arbeitete hier bis Wintersemester 1895/96 im physikalisch-chemischen Institut des Herrn Professor Dr. Elbs.